



(19)

(11) Publication number: **10060683 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **08221316**(51) Intl. Cl.: **C25D 3/56 C22C 18/00 C25D 21/14**(22) Application date: **22.08.96**

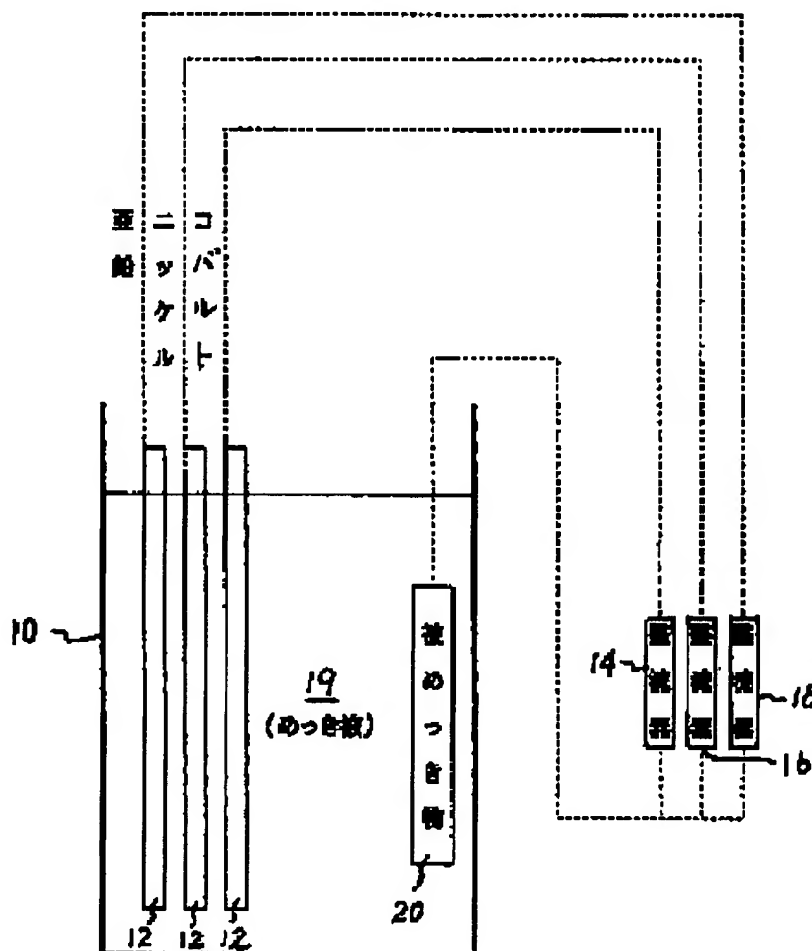
<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: <b>03.03.98</b></p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: <b>YUKEN KOGYO KK</b></p> <p>(72) Inventor: <b>MARII MIKAEERU YUUNAN OKI TAKEO SENDA KAZUHISA</b></p> <p>(74) Representative:</p>
---	--

**(54) ELECTROPLATING WITH TERNARY SYSTEM ZINC ALLOY, AND ITS METHOD**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To stably obtain a zinc alloy electroplating film, excellent in resistance to corrosion, wear, and scratch, by specifying compositional ratio among zinc, nickel, and cobalt.

**SOLUTION:** This ternary system zinc alloy electroplating film has a composition consisting of, by weight, 70-90% Zn, 8-18% Ni, and 2-16% Co. In order to obtain this plating film, three soluble electrodes, consisting of metals of Zn, Ni, and Co respectively, are disposed in a plating tank 10 and these are dissolved by power supply via rectifiers 14, 16, 18, respectively, in a proportion corresponding to the precipitation ratio in the plating film. A material 20 to be plated is hung into a plating bath 19 and electrolysis is performed in the presence of metal ions in the prescribed ratio to carry out plating. As to Ni content in the alloy composition, surface hardness cannot be improved when Ni content is below the lower limit, and, when it exceeds the upper limit, corrosion



resistance is deteriorated rather than improved. Zn content is regulated to a value in the above range for the purpose of utilizing the corrosion resistance of Zn. Sufficient brightness of precipitated alloy plating film cannot be obtained if Co content is below the lower limit, and also corrosion resistance cannot be improved even if it exceeds the upper limit.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60683

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 3/56			C 2 5 D 3/56	D
C 2 2 C 18/00			C 2 2 C 18/00	
C 2 5 D 21/14			C 2 5 D 21/14	J

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-221316

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月22日

(71) 出願人 000115072

ユケン工業株式会社

愛知県刈谷市野田町堀割50番地

(72) 発明者 マリー ミカエル ユーナン

愛知県名古屋市千種区本山町1丁目4番地

美幸荘101号

(72) 発明者 沖 猛雄

愛知県津島市天王通り3-39

(72) 発明者 千田 数久

愛知県刈谷市野田町堀割50番地 ユケン工業株式会社内

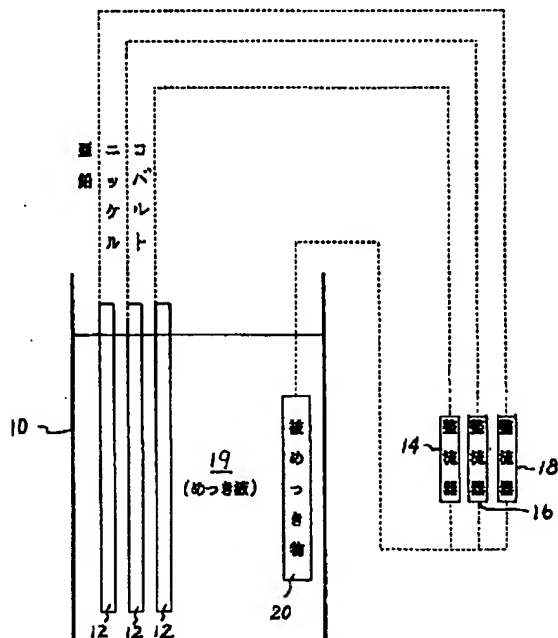
(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 電気めっき三元系亜鉛合金とその方法

(57) 【要約】

【目的】 耐食性、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた電気めっき三元系亜鉛合金めっきとそれを安定に得るめっき方法を提供する。

【構成】 重量%で、亜鉛：70～90%、ニッケル：8～18%、コバルト：2～16%の組成割合とする。その製造に際しては、亜鉛、ニッケル、およびコバルトのそれぞれの金属からそれぞれ電極を構成し、めっき浴によって各金属の析出比に応じた給電溶解を行い、所定割合の金属イオンの存在下で電解を行ってめっきする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、亜鉛：70～90%、ニッケル：8～18%、コバルト：2～16%の組成割合を有する電気めっき三元系亜鉛合金。

【請求項2】 亜鉛、ニッケル、およびコバルトのそれぞれの金属からそれぞれ電極を構成し、めっき浴によって各金属の析出比に応じた給電溶解を行い、所定割合の金属イオンの存在下で電解を行ってめっきすることと特徴とする亜鉛、ニッケル、およびコバルトの三元系亜鉛合金電気めっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気めっきを行うことで得た三元系亜鉛合金およびその電気めっき方法に関する。より詳述すれば、本発明は、亜鉛、ニッケル、およびコバルトから成る三元系亜鉛合金の電気めっき合金とそれを得る電気めっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、耐食めっき皮膜として電気めっき亜鉛は工業的にも広く実施され、利用されており、そのすぐれた経済性から応用分野はますます拡大の一途を辿っている。

【0003】しかしながら、その適用分野が拡大すると更に高度な特性が要求されることになり、現在ではより優れた耐食性が、そしてまためっき皮膜の損傷防止のためにより優れた耐摩耗性、耐擦傷性が求められるようになってきている。かかる今日的な要求を満足させるための一つの解決手段としてめっき皮膜を多元系合金化することが考えられる。

【0004】これまでも、二元系亜鉛合金めっきとしてはすでに多数のものが知られており、そのうち亜鉛-鉄合金や亜鉛-銅合金、亜鉛-ニッケル合金、亜鉛-コバルト合金などは実際に実用化されている。

【0005】さらに三元系亜鉛合金めっきとして、これまでも例えば裝飾用としては錫-銅-亜鉛合金めっきが知られており、また、耐食性めっき鋼板として17%Ni-0.3%Co-Znめっき鋼板が知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のこれらの二元および三元系亜鉛合金めっき皮膜は、表面硬度が低く、またそのめっき方法としても次のような問題があった。

①電気めっきに際してめっき浴中の金属イオン濃度を一定に保つことが困難であり、析出金属比率を均一にできないか、または困難であった。

【0007】②多元金属を含む溶液から平滑で光沢のある電解析出めっき皮膜を得るためには、多量の有機添加剤を用いなければならず、したがってめっき浴における有機化合物の分解生成物の浄化を定期的に行う必要があり、発生する排水は環境汚染の要因となる、などの問題

があった。

【0008】本発明の目的は、上述のような従来技術上の問題を解決できる手段を開発することである。さらに具体的には、本発明の目的は、より耐食性の優れた、まためっき皮膜の損傷防止のためにより優れた耐摩耗性、耐擦傷性に優れた亜鉛合金電気めっき皮膜とそれを安定して得ることのできる電気めっき方法を開発することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的の解決手段としてめっき皮膜の多元化に着目して種々検討を重ねた結果、従来の亜鉛めっきと比較して、例えば重量%で、亜鉛：82%、ニッケル：11%、コバルト：7%の組成割合を有する三元系亜鉛合金電気めっき皮膜が、表面硬度500Hv以上を示し、また中性塩水噴霧試験による耐食性が1400hr以上と従来の亜鉛めっき皮膜の5～10倍というような予想外の改善がなされることを知り本発明を完成した。

【0010】ここに、本発明は、重量%で、亜鉛：70～90%、ニッケル：8～18%、コバルト：2～16%の組成割合を有する電気めっき三元系亜鉛合金である。また、別の面からは、本発明は亜鉛、ニッケル、およびコバルトのそれぞれの金属からそれぞれ電極を構成し、めっき浴によって各金属の析出比に応じた給電溶解を行い、所定割合の金属イオンの存在下で電解を行ってめっきすることと特徴とする亜鉛、ニッケル、およびコバルトの三元系亜鉛合金電気めっき方法である。

【0011】ここに、「電気めっき三元系亜鉛合金」とは、電気めっき方法によって形成される三元系亜鉛合金、つまり具体的には三元系亜鉛合金から成るめっき皮膜の意味である。

## 【0012】

【発明の実施の形態】図1は、本発明のめっき方法の略式説明図であり、図中、めっき槽10には三本の可溶性電極12が設けられており、各めっき金属にそれぞれ相当する金属からなる可溶性電極が設けられ、めっき皮膜における析出比に相当する比率でそれぞれ整流器14、16、18を介して給電溶解されている。

【0013】めっき槽10内のめっき浴19には、例えば鉄製自動車部品である被めっき物20が吊り下げられており、必要に応じて回転などの運動が与えられている。次に、本発明においてめっき皮膜の合金組成および製造条件を上述のように限定した理由についてその作用とともに詳述する。なお、本明細書において合金組成を示す「%」は特にことわりがない限り「重量%」である。

【0014】ニッケル：8%未満では表面硬度の向上が見られず、所期の効果が発揮できず、一方18%超ではかえって耐食性が低下する。好ましくは、9～15%である。

【0015】亜鉛：本発明にかかるめっき皮膜は基本的

には亜鉛の有する耐食性を利用するものであり、そのためには亜鉛含有量は70～90%とする。好ましくは、75～85%である。

【0016】コバルト：第三構成金属としてコバルトを2～16%添加する。2%未満では析出合金めっき皮膜の十分な光沢が得られず、16%を上回る場合はそれ以上の耐食性の改善はみられず、むしろコスト上昇をもたらす。好ましくは3～14%である。

【0017】浴温度：処理浴の温度は30～50℃が望ましく、30℃未満では電着速度が遅く電流密度が十分に上がらないことがあり、50℃超では液の蒸発が激しく、めっき浴の組成バランスを崩してしまうので好ましくない。

【0018】建浴：本発明にかかる三元系亜鉛合金めっきは、各構成金属元素をイオンの形態で含むめっき浴を使用することで電解めっきを行えば得られるのであり、その限りにおいてめっき浴組成自体制限はないが、本発明において効果的に利用できるめっき浴は、例えば、最初各金属の塩化物をほう酸、酢酸ソーダを利用してpHを調整した水溶液に溶解して調製したものである。その他のめっき浴も各金属イオンが均一に溶解している限り特に制限されない。

【0019】本発明の一つの態様によれば、個別給電溶解法によりめっき浴の調整を行う。また、従来にあっては、浴中に添加剤、例えばボリアミン誘導体／アルキルまたはアリルエトキシレート／環状アルデヒド等を使用していたが、本発明の場合にはそのような添加剤を使用する必要はない。

【0020】また、従来は、一般的には単独電極で給電しており、二元合金の電気めっきの場合であってもそれぞれ個別に電流コントロールして溶解量をコントロールすることはなかった。合金めっきであっても金属塩の形態での供給が主であった。

【0021】しかしながら、本発明によれば、合金の構成元素である三種の金属からそれぞれ単独の電極を構成し、所定組成割合に給電溶解するのである。本発明の好適態様によれば、めっき浴を調製後、それぞれ電極を構成する三種の金属をそれぞれの消耗に併せて個別に溶解電流を設定し溶解させてもよい。

【0022】このような個別的溶解電流は例えば、亜鉛：82%、ニッケル：11%、コバルト：7%のめっき皮膜の場合を例にとると、亜鉛：2.3A/dm<sup>2</sup>、ニッケル：0.4A/dm<sup>2</sup>、コバルト：0.3A/dm<sup>2</sup>である。

【0023】このように、本発明によれば、浴中に有機添加剤が含まれない故に、めっき期間中に浴中に分解生成した不純物の蓄積が少なくなり、途中めっき浴の浄化を必要とせず長期に渡って安定使用が可能である。この点、従来法では電解による分解物の蓄積が起こるため、定期的な浄化処理が必要となり、操業が煩瑣となるばかりか清浄化処理により発生する廃棄物の処理など環境対策も大きなコスト増の要因となっていた。かくして、本発明にかかる電気めっき三元系亜鉛合金は、以下のような耐食性および表面硬さを有する。

【0024】

	耐食性*	めっき皮膜硬度	光 沢
従来の亜鉛めっき (100%Zn)	100 時間	c.a 100Hv	有 (有機添加剤あり)
従来の亜鉛・ニッケル合金めっき (95%Zn, 5%Ni)	1000時間	c.a 400Hv	有 (有機添加剤あり)
三元系亜鉛合金めっき (82%Zn, 11%Ni, 7%Co)	1400時間	c.a 500Hv	有 (有機添加剤なし)

(注)：\* SST試験の結果。

【0025】また、その製造方法に関しても、次のような効果が見られる。

イ) 従来のめっき浴組成が金属塩に有機添加剤を加えたものであったが、三元系合金とすることで、予想外にもこれらの有機添加剤を用いなくても均一な電解析出皮膜が得られる。

【0026】ロ) 合金の組成を継続的に保つために、三種類 (亜鉛、ニッケル、コバルト) の金属供給用電極を

浴中に保ち、それぞれ別個に通電 (析出組成に対応する溶解電流の供給) することで所定の浴中金属濃度を保つことができる。次に、本発明の作用効果についてその実施例によってさらに具体的に説明する。

【0027】

【実施例】

(従来例) 従来例として下記浴組成のめっき浴を使って電気めっきを行った。

従来例1	塩化亜鉛浴	塩化亜鉛	40 g/l
		塩化アンモン	200 g/l
		メタスZB627A *	30 ml/L
		〃 ZB627G *	1 ml/L
		pH	5.5

## 【0028】

	陰極電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>	
	浴温度	30 ℃。	
従来例2	アルカリ合金浴	酸化亜鉛	15 g/l
	(Zn/Ni)	苛性ソーダ	130 g/l
	メタスAN-NI *	100 ml/L	
	(Ni含有)		
	〃 AN-A *	20 ml/L	
	〃 AN-B *	10 ml/L	
	陰極電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>	
	浴温度	20 ℃。	

## 【0029】

従来例3	アルカリ合金浴	酸化亜鉛	25 g/l
	(Zn/Fe)	苛性ソーダ	120 g/l
	メタスAFZ-1 *	120 ml/L	
	(Fe含有)		
	〃 AZA-5 *	25 ml/L	
	〃 AZB-10*	2 ml/L	
	陰極電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>	
	浴温度	20 °C	

(注) \* : ユケン工業(株)製の光沢剤(レベリング剤)。

このようにして得られためっきについて特性評価を行った。結果は表1にまとめて示す。

【0030】(実施例)本例では、図1のめっき装置を使って、鉄製自動車部品に対して亜鉛：70～90%、ニッケル：8～18%、コバルト：2～16%のめっき皮膜構成を有する三元系合金電気めっきを施した。

【0031】まず、酸性～中性で亜鉛の塩酸塩(塩化亜鉛)、ニッケルの塩酸塩(塩化ニッケル)、ほう酸、酢酸ソーダによってめっき浴を構成し、浴温度45°Cにて亜

鉛-ニッケル-コバルトの三元系亜鉛合金めっきを行った。

【0032】浴組成のコントロールは、亜鉛、ニッケル、コバルトをそれぞれ被めっき物の対極とする電極とし、それぞれ別個に給電できるように閉回路を形成した給電システムを採用した。なお、比較例の浴組成は次の通りであった。

## 【0033】

比較例	三元系合金めっき浴	塩化亜鉛	55 g/l
		塩化ニッケル	95 g/l
		塩化ナトリウム	146 g/l
		ほう酸	31 g/l
		酢酸ソーダ・3H <sub>2</sub> O	41 g/l

また、本発明例の浴組成は表2に示す通りであった。このようにして得ためっき皮膜について特性評価を行った。表3にその結果をまとめて示す。

【0034】これらの結果から分かるように実施例の三元合金は、いずれも400 Hv以上の硬度と塩水試験にて1000時間以上の耐食性が確保されるが、特に実施例No.1、2、5では、従来の亜鉛めっき、亜鉛・ニッケルおよび

亜鉛・鉄合金めっきで得ることができなかった500Hv以上の硬度と、析出めっき皮膜としての光沢と、塩水試験にて1400時間以上の耐食性という3種のめっき特性を同時に得ることができることが解る。

## 【0035】

【表1】

従来例 No	めっき浴	め っ き 皮 膜 特 性							評 価	備 考
		めっき 厚 ( $\mu$ m)	皮 膜 組 成			硬 度 (Hv)	外 観 光 沢	中性塩水 噴霧試験 (H)		
			Zn %	Ni %	Fe %					
1	塩化 亜鉛浴	8	100	—	—	100	○	200	硬 度・ 耐 食 性 不 足	従来例 (有機 感加 減)
2	アルカリ 合金浴	8	80.0	10.0	—	250	○	850	硬 度 不 足	
3	アルカリ 合金浴	8	99.5	—	0.5	120	○	480	硬 度・ 耐 食 性 不 足	

(注) 硬度はマイクロビッカース微小硬度計を用いた。

(注) 耐食性の評価として、JIS Z-2371の中性塩水噴霧試験法を用いた。

(注) 光沢はめっき面の投影反射により評価した。(○は光沢良、×は光沢不良)

【0036】

【表2】

(モル/L)

組成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例
塩化亜鉛	0.30	0.40	0.40	0.50	0.50	0.60	0.60	0.40
塩化ニッケル・ $6\text{H}_2\text{O}$	0.30	0.40	0.60	0.40	0.50	0.40	0.50	0.40
塩化コバルト・ $6\text{H}_2\text{O}$	0.10	0.08	0.06	0.14	0.06	0.04	0.08	—
塩化ナトリウム	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
酢酸ソーダ・ $3\text{H}_2\text{O}$	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
ほう酸	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50

【0037】

【表3】

実施例 No	めっき浴	め っ き 皮 膜 特 性							評 価	備考
		めっき 厚 ( $\mu$ m)	皮 膜 組 成			硬 度 (Hv)	外 観 光 沢	中性塩水 噴霧試験 (Hr)		
			Zn %	Ni %	Co %					
	比較二元 合金浴	8	85.4	14.6	—	305	×	1320	光沢なし	比較 例
1	三元合金浴	8	81.7	10.9	7.4	532	○	1416	良 好	本 発 明 例
2	”	8	82.0	11.0	7.0	530	○	1416	”	
3	”	8	75.7	18.0	6.3	558	○	1224	”	
4	”	8	70.2	13.8	16.0	580	○	1128	”	
5	”	8	82.7	12.4	4.9	515	○	1440	”	
6	”	8	90.0	8.0	2.0	473	○	1296	”	
7	”	8	86.7	9.4	3.9	491	○	1392	”	

(注) 硬度はマイクロビッカース微小硬度計を用いた。

(注) 耐食性の評価として、JIS Z-2371の中性塩水噴霧試験法を用いた。

(注) 光沢はめっき面の投影反射により評価した。(○は光沢良、×は光沢不良)

【0038】

【発明の効果】以上詳述してきたように、本発明によれば、高硬度で、かつ耐食性が従来の亜鉛めっきに比較して5～10倍も改善されためっき皮膜が得られ、特に有機添加剤を必要とすることがないことから今日求められて

いる環境対応型の亜鉛合金めっきとして適用できるなど、本発明の実際上の意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の略式説明図である。

【図1】

